



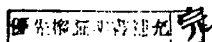
(32,000)

優先権主張	アメリカ合衆国	西暦1970年12月17日	出願番号	99282
		西暦1971年11月10日	特許番号	197528

特許願 (1)

昭和46年12月17日

特許庁長官 井土武久殿



1. 発明の名称

エチレンの酢酸への気相酸化法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ、  
ベレクレスト アベニュー、3610

氏名 ドロシー、マリア、マックレイン (外2名)

3. 特許出願人

住所 追つて補充

名称 ナショナル、デイスティラーズ、アンド、  
ケミカル、コーポレーション

代表者 追つて補充

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都港区芝罘平町1番地  
第2晩翠軒ビル9階(電話504-1588-9)

氏名 井理士 (6323) 川瀬良治 (外1名)

方式  
審査

46 102009

明細書

1. [発明の名称]

エチレンの酢酸への気相酸化法

2. [特許請求の範囲]

気相において原料中に水を添加しつつ担持リン酸処理バ  
ジウム金属触媒上でエチレンと酸素とを反応させることを特  
徴とする酢酸の製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はエチレンより酢酸を製造する方法に関する。

エチレンのアセトアルデヒドへの気相酸化は周知である。

例えばワッカープロセスにおいては米国特許第3131223

に記載されているごとくエチレンは酸素含有ガスおよび水蒸

気と共に貴金属化合物触媒上を通過させることによりアセト

アルデヒドを生成する。その触媒においては貴金属イオンが

活性成分であり、金属は「注目するに足る活性を有しない」

②1 特願昭 46-102009 ②1 特開昭 47-13221

④3 公開昭47.(1972) 7.5 (全 9 頁)

審査請求 無

②1 日本国特許庁

②1 公開特許公報

庁内整理番号

②1 日本分類

6640 43

16 B612

6656 43

16 B511.2

6430 43

16 B011.2

2100 41

13(9)G33

と記載されている。貴金属触媒成分を酸化状態に保持するた  
めのレドックス剤の使用(米国特許第3131223;  
3057915; 3301905)、あるいは陰イオン濃度  
を増すための硫酸、硝酸、塩酸、リン酸あるいは酢酸等の使  
用(米国特許第3131223あるいは3057915)は、  
それらの反応操作において触媒活性を増大させることが知ら  
れている。貴金属触媒の使用に関しては米国特許第3439044  
に記載されている。上記の特許におけるプロセスにおいては  
主生成物はアセトアルデヒドであり、せいぜい少量の酢酸が  
反応の副生物として製造されるに過ぎない。

上記2特許例において酢酸(HOAc)およびアセトアルデヒ  
ド(HAc)の生成割合は以下の表の如く示される。

U. S. 3,057,915		U. S. 3,439,044	
実験番号	生成 HOAc/HAc モル比の大略値	実験番号	生成 HOAc/HAc モル比の大略値
1	0.33~0.40	1	0.10
2	0.33~0.43	2	0.05
3	0.25~0.26	4 b	0.07
4	0.33	5	0.09
		7	0.10

これらの実施例においてはいずれも生成したアセトアルデヒドに対して当量以上の酢酸の生成は見られない。

米国特許 3,554,093 にはパラジウム金属およびパラジウム-合金触媒の存在においてエチレンの酸化により酢酸を選択的に生成する方法に関して記載されている。本特許の実験例においてはしかしながら反応は明らかに減圧下、無担持触媒、過剰酸素の存在下、および水の非存在下において行われ、反応生成物は凍結によつて分離される。これらの操作

- 3 -

含む触媒の存在下、エチレンの1段気相酸化法に関しては米国特許 3,240,805 に記載されている。また同様の目的において貴金属化合物、I、VI および VII 族遷移元素化合物、アルカリ金属化合物および III 族~VI 族化合物より成る組合せ触媒の使用に関して米国特許 3,293,291 に表示されている。その他パラジウムの配位化合物と鉄、コバルト、あるいはマンガン酢酸塩との混合触媒の使用に関して米国特許 3,459,796 に、英国特許 1,142,897 においてはパラジウム金属と遷移金属化合物または塩との組合せに関して記載されている。しかしながらこれらの方法の工業的実施は副生アセトアルデヒドが比較的多量に生成する点あるいは二酸化炭素への完全酸化によつてエチレンが多量に失われる点から困難である。

従つて本発明の基本的目的は燃焼生成物あるいはアセトアルデヒドの副生を極力抑制しつつエチレンの直接気相酸化に

は特殊装置の使用が必要であり、工業装置において容易に、また経済的に操作することが困難である。さらに以下に述べる如く、常圧あるいは加圧下における実用不均一触媒系でのパラジウム金属の使用および爆発限界内の反応物組成の使用は好ましくなく、酢酸は十分な転化率あるいは選択率で得られない。

現在のエチレンより酢酸の実用的製造方法はまずオレフィンを水和してエタノールとし、さらにエタノールをアセトアルデヒドに脱水素または酸化脱素し、次いでアセトアルデヒドを酢酸に酸化する方法あるいはまずエチレンをアセトアルデヒドに酸化し、次いで異つた条件の第2段酸化を行つて酢酸を得る方法を包含する。これらの多段製造法を酢酸の1段合成法に統合しようとする試みは十分な成果を挙げていない。

塩化パラジウムとバナジウムまたはモリブデンの酸化物を

- 4 -

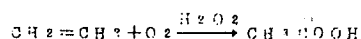
によつて選択的に酢酸を得る方法を与えることである。本発明の方法は従来提案されている方法とは異なり、高選択性、高転化速度、良好な触媒寿命を与える。本発明の長所ならびに更に目的とするところは以下に記載する実験例によつて明らかにされるであろう。

エチレンを気相で原料中に水を添加した条件において担持リン酸処理パラジウム金属触媒の存在において酸化した場合、酢酸が選択的に得られることを見出した。プロセスは不均一触媒反応系、例えば固定床、移動床、流動床反応装置において実施される。本発明の基本的要素はパラジウム金属およびリン酸より成る触媒組成物を使用し、ガス状反応物気流中に水蒸気を存在させることである。従来提案されている反応方法に上記特徴を代替させることにより、アセトアルデヒドの副生およびエチレンの燃焼が最小となり酢酸が選択的に得られる。

- 6 -

- 5 -

本発明の方法によればエチレン、酸素および水蒸気より成るガス状供給物は触媒と接触し、以下に示す総括反応が進行し、酢酸が選択的に得られる（しかしながらその純度は完全には明らかでない）。



エチレンは純粋な形で供給してもよいし、あるいは例えば最高50%までのメタン、エタン、プロパン等の飽和炭化水素等の不活性不飽和物を含有する低純度のエチレンを使用してもよい。原料の酸素もまた純粋な酸素でもよいし、あるいはまた空気、酸素添加空気のごとき酸素含有ガスでもよい。さらに本プロセスにおいて反応するガス状供給混合物中にはアセトアルデヒド等の反応性希釈剤あるいは二酸化炭素、窒素、酢酸等の不活性希釈剤も共存し得る。かくのごとく酢酸は一部水に溶解することが可能であり、従つてリサイクル操作における熱負荷を軽減し得る。アセトアルデヒドが供給混合物

- 7 -

水は通常ガス状反応物（エチレン、酸素）を必要な温度に保持された液体水中に通すことによつて原料気流中に加えられる。あるいは水を定量的に注入し、プレヒーター中で蒸発させてもよい。水の添加あるいは混合方法は本発明の主要部分ではない。

本触媒は長期間使用することによつてリン酸が一部蒸発によつて失われるが、これは原料中に蒸気の形で含まれるなり、あるいは液体リン酸を触媒層の頂部に供給することによつて補充すればよい。

上記のごとくガス状反応混合物はリン酸および触媒量の活性なパラジウム金属より成る担持触媒と接触する。触媒の担体には例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、活性炭等の炭素、ナライト、シリカアルミナ、リン酸ホウ素のごとき通常触媒担体として使用される物質が用いられる。担体上にリン酸とパラジウム金属が単独で、あるいは混合物、

- 9 -

中に混在している場合にはそれは触媒層を通過する間に酢酸に転化する。

本発明の気相プロセスにおいては化学量論比（すなわち等モル比）のエチレンと酸素の混合比を使用し得るが、その組成は通常爆発限界内である。酸素不足の原料混合物、（すなわち酸素量が反応制限量である）の使用が好ましい。その場合混合物中の酸素量は約5～20モル%である。不活性希釈剤としての酢酸の添加は酸素不足側の爆発限界を拡大するのに特に効果的である。酢酸生成の反応式からは反応物としての水は不必要である。しかしながら実際上は原料中に水が存在する場合に初めて高転化率、高選択率が得られる。水の存在範囲は酸素1モルあたり0.2～6、好ましくは約2～4モルである。水の使用上限は温度と圧力条件に依存する。すなわち温度が低過ぎたりあるいは圧力が過大である場合にはリン酸が溶解し、触媒層より流出してしまう。

- 8 -

合金、その他の金属との固溶体で（例えば周期律表のⅠB族およびⅧ族金属）担持される。触媒的に有効なパラジウム金属およびリン酸は担体上に任意の方法で折出あるいは沈着し得るが組合わせ担持触媒組成物が本発明の気相反応プロセスに有効である。

シリカおよび炭素が本反応の触媒として特に有効である。それらの担体上に沈着した触媒は特に優れた安定性を有することが見出された。

パラジウム金属は担持触媒組成物全体の約0.01～5%、好ましくは0.1～2%存在する。一方リン酸はリン酸プラス担体の約2%以上、85%以下存在する。触媒組成物中のリン酸の量は担体に依存し、ある種の担体（例えばアルミナ）に関しては約5～10%が特に好適であることが見出された。一方シリカ担体を使用する場合にはその使用原料によつて異なり、ある種のシリカでは85%担持の場合に最良の結果が

- 10 -

得られ、他の場合には15~25%担持が最適であつた。

リン酸の含有量はその担体の熱的履歴にも依存する。アルミナやシリカ等の担体はリン酸と反応する傾向を有し、ある種の担体においてはその反応は酢酸の合成条件において可逆的である。本明細書におけるリン酸は結合性および遊離のリン酸の両者を包含する。

本プロセスにおいて触媒的に有効量のパラジウム金属の沈着は通常の方法によつて実施される。例えば触媒担体を酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウムアセチルアセトネートのごとき適当なパラジウム塩あるいは錯体の溶液に接触させ、その後パラジウム化合物を水素その他の適当な還元剤により金属に還元する。あるいはその塩は必要とあればアルカリと反応させて対応するパラジウム酸化物あるいは水酸化物とし、その後触媒的に活性な金属に還元される。アルカリあるいは対応するアルカリ塩は還元後水洗

-11-

担体上へのリン酸の担持は稀あるいは85%程度の濃リン酸に担体を浸漬し、その後例えば真空炉中で担体乾燥することにより行われる。浸漬された担体はその後焼成し、担持リン酸と担体との結合を強化する。

本発明の根本はリン酸および触媒的に有効量のパラジウム金属を含有する上記触媒組成物を使用する点にあり、上記触媒組成物の製造方法にあるのではないことに留意されたい。従つて上記のごときパラジウム金属は担体にリン酸を浸漬した後あるいは前に沈着させてもよいし、あるいは組合わせ触媒組成物の調製に市販の触媒物質を使用してもよい。すなわち市販の担持パラジウム触媒をリン酸で処理するか、あるいは市販の担持リン酸触媒上にパラジウム金属を沈着させることによつて本プロセスに有効な触媒物質を製造することも可能である。

気相反応はエチレン、酸素および水のガス状反応混合物を

-13-

除去される。

リン酸の担持前にパラジウム金属を担持する場合にはパラジウム塩は水溶液あるいはメタノール、エタノール等の低級アルコール、ベンゾン、クロロホルムその他の有機溶液の両者から適用し得る。パラジウム金属触媒をパラジウムハロゲン化合物より調製する場合には金属沈着物はその後水洗浄し、使用前に全ハロゲンイオンを除去せねばならない。

リン酸の担持後にパラジウム金属を担持させる場合にはパラジウム塩は通常有機溶媒を用いて適用される。有機溶媒は水の存在により担持したリン酸の一部が担体より脱離することがないため望ましい。かくのごときして得られる活性パラジウム金属-リン酸触媒はハロゲン化合物以外のパラジウム塩の還元によつて得られねばならない。すなわち還元後ハロゲン化合物を除去するために触媒組成物を水洗すれば触媒中のリン酸が同時に一部失われてしまう。

-12-

前記のその他の希釈剤と共にあるいはそれを伴わずに担持パラジウム金属-リン酸触媒組成物に接触させることによつて行われる。前述したごとく反応混合物は適当な方法すなわち固定床、移動床において触媒に接触させ得る。

気相反応は約100~250℃、好ましくは225℃以下において実施される。温度が後者の値を越えると望ましくないエチレンの燃焼あるいはエチレンの重合反応等の副反応が起る。アルミナ担持触媒を使用する場合には約105~135℃の反応温度が好適であるが、一方シリカ担持触媒を用いて反応を行なう場合には約120~225℃の温度が好ましい。

反応は常圧および加圧下において実施され得る。加圧を採用することにより転化率をある程度高め得る。反応は3.00 psig 以下で実施される。しかしながら生産性および触媒効率を高める上からは若干の加圧(7.5 psig 以下)が好ましい。

-14-

ガス状反応混合物は触媒床と接触した後冷却され、スクラビングされて生成酢酸が回収される。生成物は蒸留等の任意の方法で分離される。反応器出口物より分離された未反応原料はその後回収され、更に反応器へ再循環される。

以下に本発明の好ましい実施方法を例によつて説明する。本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。特に断わらない限り重量部で表示し、℃で温度を表わす。また本明細書における酢酸への“転化率”および酢酸の選択率は以下のごとく定義する。

$$\% \text{ 転化率} = \frac{\text{生成酢酸モル数}}{\text{最少原料より生成する理論酢酸モル数}} \times 100$$

$$\% \text{ 選択率} = \frac{\text{生成酢酸モル数}}{\text{反応エチレンモル数}} \times 100$$

上記、並びに以下の実施例において表示されるパラジウム含有量は担持触媒組成物全重量すなわち担体、リン酸およ

-15-

アセチルアセトネート化合物は水素気流中(2 L/hr)で加熱することにより還元した。触媒はまず窒素でバージし、50℃に加熱した。およそ10分間の窒素バージ後窒素気流中に水素を加え、水素の流量を徐々に増すと共に窒素の流量徐々に減少させ、最終的には水素のみとした。試料を更に加熱し、還元は約80℃で起り始めた。触媒組成物を200℃に加熱し、その温度で1時間保持した。冷却後試料は使用まで窒素中に保存した。

## (2) アルミナ-担持物質

アルミナ担持触媒組成物はシリカ担持触媒に使用したものと同様な方法により市販のアルミナタブレット(表面積18 m<sup>2</sup>/g、直径1/8インチ)に貴金属を担持した。

貴金属触媒成分を含有するアルミナ担体には適当量のリン酸水溶液を丸底フラスコに入れ、担体を加え、沸とう水浴上で回転エバポレーターで過剰の水を蒸発させることによ

-17-

りパラジウム金属全量に対する百分率で表示する。また各々の触媒成分の濃度は触媒調製時の原料組成より計算されるものであつて分析値ではなく、従つて大略値である。

実施例において使用した触媒調製方法および気相酸化法に關しては以下に記述する。しかしながら既に述べたごとく以下の触媒調製法は限定的なものではなく、本発明の範囲内において種々の改良が実施され得る。

## A 触媒組成物の調製

### (1) シリカ-担持物

シリカ-担持触媒組成物はおよそ85%リン酸を含有する市販シリカ触媒を用いて調製した。パラジウムはそのアセチルアセトネートのクロロホルム溶液(アセチルアセトネート化合物1gあたりクロロホルム8-10 ml)に担体を浸漬することによつて担持した。かくのごとく処理した触媒は次いで乾燥した。

-16-

り担持した。担持触媒組成物は90℃2時間真空中で乾燥し、その後使用までデシケータ中に保存した。

### (3) 炭素-担持物質

炭素担持触媒は以下のごとくして調製した。すなわち100.0gの8-30メッシュ炭素粒子を2.25g塩化パラジウム、1.23gの塩化金3水和物、1.5g塩化ナトリウムを115.0ccの脱イオン水に溶解し、それに炭素投入の直前に3.7gホルムアルデヒド5%を加えて調製した溶液に接触させ、次いで混合物を回転し、水を一部蒸発させて全体をほぼ160gとした。担持した炭素粒子は3.7gホルムアルデヒド1.0%を加えた10%水酸化ナトリウム水溶液20.0ccに投入した。90分間放置後上澄み液を除去し、触媒はソックスレー抽出器により水で塩素イオンが認められなくなるまで16時間洗浄した。適当量のリン酸を触媒を20%リン酸に浸すことにより担持した。

-18-

B エチレン酸化反応

サーモウエル、ガス入口および排出口を備えた外径1インチの垂直エチレン酸化反応器に触媒組成物を充填した。準備中は反応管に窒素を直接導入した。反応器は外部より加熱した。

エチレンおよび酸素は反応器の上流において混合し、分析し計量した。エチレンと酸素の混合ガスは外部加熱した水のバブラー(bubbler)を通過させ、生成した水蒸気含有ガス混合物を反応器入口に導いた。反応器出口は凝縮物を捕集するためのドライアイス-アルコール浴で冷却した"リ"字トラップに連結した。非凝縮ガスは必要に応じて排出またはサンプリングした。

触媒を充填した後反応器に気体導入ラインを連結し、乾燥酸素を2L/hrで流し、約100℃まで加熱した。次いで酸素の導入を止め、エチレン-酸素-水蒸気の混合ガスを反

応器に導入した。次いで触媒床の温度を所定の値まで上昇させ、実験を行なった。

実験の終了に際しては反応ガスの導入を停止し、触媒温度が室温になるまで窒素でバージした。触媒は次の反応を行なうまで窒素雰囲気中で保存した。

パラジウム金属-リン酸触媒組成物とその他の貴金属金属触媒あるいはパラジウム塩触媒との比較

本発明の方法においては白金、ロジウム等の他の貴金属あるいは塩化パラジウム等のパラジウム塩はリン酸の存在下においてエチレンの酢酸への選択的酸化反応の有効な触媒にはなり得ないことが明らかとなった。表1はパラジウム-リン酸触媒とその他の触媒との比較を示す。

各々の実験は大気圧で行ない、原料供給速度は(ミリモル/hr単位で)70エチレン、12酸素、37水であつた。その他の反応条件および反応生成物について以下に示す。

表 I

実験番号	触媒組成	触媒組成物重量(%)	反応温度(°C)	生成物 (ミリモル/時)					モル比 HOAc/HAc
				HAc	EtOH	HOAc	CO	CO <sub>2</sub>	
1	2% Pd + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	150	0.1	T	1.0	N.D	0.2	1.0
2	2% Pd + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	175	0.1	0.2	1.6	N.D	0.5	1.6
3	2% Pt + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	175	T	T	0.03	0.1	1.0	-
4	2% Pt + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	200	N.D	N.D	T	0.4	2.7	-
5	2% Rh + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	175	T	0.03	0.03	0.2	2.5	-
6	2% Ir + 82% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	200	N.D	T	T	N.D	5.8	-
7	2.7% PdCl <sub>2</sub> 10.7% CuCl <sub>2</sub> 5.5% FeCl <sub>3</sub> 82.0% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	150	0.6	T	T	N.D	N.D	-
8	1.8% PdCl <sub>2</sub> 6.9% CuCl <sub>2</sub> 3.4% FeCl <sub>3</sub> 82.0% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	150	0.6	N.D	F.T	N.D	N.D	-

略語 : HAc = アセトアルデヒド      T = 痕跡量  
EtOH = エタノール              F.T = 極微量  
HOAc = 酢酸                      N.D = 検知されず

パラジウム-リン酸触媒について温度の異なる実験の結果を実験6および7に示す。6~7においてその他の貴金属触媒では酢酸はほとんど得られず、燃焼反応が著しく進行することが明らかである。6および7に示した組成の異なるレドックス触媒組成物では酢酸が生成せず、代りにアセトアルデヒドが主生成物であった。

実験6によれば最少原料である酸素の酢酸への転化率は13%であった。消費エチレン基準の酢酸の選択率は74%であった。アセトアルデヒドに対する酢酸の生成モル比は16であった。エタノールとアセトアルデヒドは有用な生成物であり、従つて燃焼以外の選択率は89%であった。

パラジウム-リン酸触媒における触媒担体および

その他の要因に関する実験例

以下に示す実験例は種々の担体上のパラジウム金属-リン酸触媒を用い、種々の条件下で行なつたものである。全ての

触媒においてパラジウム担持量は2重量パーセントである。

表2に示した実験は大気圧において10%の触媒を用い原料供給速度(ミリモル/hr)70エチレン、12酸素、37水の条件で行なつたものである。

実験623-28の実験例(表3)は65 psiの加圧反応装置を用い、5%の触媒を使用して得られたものである。エチレンおよび酸素は校正したロータメーターを通して供給した。水はLaddダイヤフラムポンプで供給した。原料は混合し、プレヒーター中で予熱して反応器に供給した。

反応条件並びに主な生成物は各々表2および表3に示した。

-22-

-23-

表 II

例番号	担 体	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)	反応温度(°C)	HOAc	生成物 ミリモル/時			モル比 HOAc/HAc
					HAc	CO	CO <sub>2</sub>	
9	アルミナ	0	105	T	N.D.	N.D.	0.77	-
10	アルミナ	0	135	0.3	N.D.	N.D.	5.3	-
11	アルミナ	5	105	2.2	0.3	N.D.	0.6	7.3
12	アルミナ	5	135	2.5	T	N.D.	1.0	-
13	アルミナ	10	105	3.5	0.3	N.D.	1.1	11.7
14	アルミナ	10	135	2.3	F.T.	0.6	1.5	-
15	アルミナ	0(5) <sup>1</sup>	105	T	N.D.	N.D.	N.D.	-
16	アルミナ	0(5) <sup>1</sup>	135	T	N.D.	N.D.	N.D.	-
17	ガラスフリツツ	10	150	0.35	F.T.	N.D.	0.1	-
18	ガラスフリツツ	10	175	0.54	T	N.D.	0.2	-
19	チタニア	10	175	1.3	F.T.	0.6	0.4	-
20	ジルコニア	10	150	0.8	F.T.	N.D.	0.1	-
21	アルミナ	10	135	2.3	T	N.D.	0.8	-
22	シリカ	25	150	9.4	T	0.6	1.5	-

略 語 : HAc=アセトアルデヒド      HOAc=酢酸      T=トレース量  
F.T.=微量      N.D.=検出されず

脚 注 : 1 リン酸ナシ 5%リン酸塩(Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>として)  
2 触媒は2%のパラジウムに加えて0.3%の金を含有する。  
3 いずれの実験においてもは微量以上のエタノールは生成せず。

-24-

表 Ⅷ

実験番号	担 体	令 薬 重 量 (g)			反 応 条 件			反 応 物 mm/hr			生 成 物 mm/hr			モ ル 比
		Pd	Au	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	温度 (°C)	圧 力	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HOAc	HAc	CO <sub>2</sub>	HOAc / HAc	
23	シ リ カ	2	-	45	175	65	230	27	72	5.9	0.5	1.6	12	
24	シ リ カ	2	-	45	170	65	287	33	-	0.4	T	0.5	-	
25	炭 素	1	0.5	15	150	65	222	48	170	24.0	0.6	7.0	40	
26	炭 素	1	0.5	-	150	65	222	48	172	0	0	34.9	-	
27	シ リ カ	1	-	4	150	65	222	48	171	18.6	0.6	5.5	31	
28	炭 素	1	-	15	150	65	222	49	134	20.1	0.3	5.4	67	

-25-

底9および10の実験はリン酸の存在しないアルミナ担持パラジウム金属触媒では燃焼反応が著しく、酢酸はほんの少量しか生成しないことを示す。少量のリン酸の担持により反応は著しく改善される。底11~14に2水準のリン酸担持触媒に関して各々2水準の温度で実験を行なった結果を示す。底11においては酸素(最少反応物)の酢酸への転化率は18%であり、消費エチレン基準の酢酸の選択率は79%である。底13の実験においては酸素転化率29%で酢酸の選択率は84%であり、アセトアルデヒドに対する酢酸の割合は12である。

リン酸の代りにリン酸3ナトリウムを用いた触媒による実験(底15および底16)からリン酸の代りに使用した塩は無効であることが明らかである。

リン酸と担体との結合は必要でない。すなわち例17および18にはフリットガラスをパラジウム金属およびリン酸の

担体を使用した結果を示す。底19および20は触媒担体としてチタニアおよびジルコニアを使用した結果を示す。底21はパラジウムの他に0.3%の金を加えた反応の結果を示す。底22においては特殊な押し出し成形シリカを担体とした触媒の結果であり、酸素の酢酸への転化率は78%であり、反応エチレン基準の選択率は90%である。

底23の実験は加圧下で行ない、酸素の酢酸への転化率22%、選択率は70%である。底24の実験は水を使用しない実験の結果であり、この場合には酢酸の生成は極めて少ない。炭素担体触媒を使用した実験25は極めて優れた結果を与えた。リン酸を使用しなかつた実験26では燃焼反応のみ起つた。炭素を担体とした触媒の実験を底27および28に示す。アセトアルデヒドに比較して酢酸の選択率が著しく高い。

上記の例より明らかなどく本発明はエチレンの酸化による酢酸の選択的合成の優れた気相プロセスを与えるものであ



る、上記実施例はあくまでも本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲内において種々の変化があり得る。

本発明の実施態様は以下のごときものである。

- (1) 気相において原料中に水を添加しつつ担持リン酸処理パラジウム金属触媒上でエチレンと酸素を反応させることより成る酢酸の製造方法。
- (2) エチレン、酸素、水のガス状混合物が高温下大気圧-300 mmHgの圧力で触媒組成物と接触する第(1)項の方法。
- (3) ガス状原料混合物が酸素1モルあたり0.2モル以上の水蒸気を含有する第(1)項および第(2)項の方法。
- (4) 水蒸気が酸素1モルあたり0.2~6モル存在する第(3)項の方法。
- (5) 触媒担体上にパラジウム金属が0.01~5重量パーセント沈着し、リン酸が2%以上存在している第1項~第(4)項の方法。

-28-

- (6) エチレン、酸素、水のガス状混合物が5~20モルパーセントの酸素を含有する第(1)~第(5)項の方法。
- (7) 触媒担体がアルミナ、シリカあるいは炭素である第(1)~第(6)項の方法。
- (8) 第(1)~第(7)項の方法で製造される酢酸。

特許出願人 ナショナル、デイスティラーズ、  
アンド、ケミカル、コーポレーション

代理人 井理士 川 瀬 良 治

同 井理士 吉 野 孝 親

-29-

## 5. 添 附 書 類 の 目 録

- |               |       |
|---------------|-------|
| (1) 明 細 書     | 1 通   |
| (2) 委任状及訳文    | 追つて提出 |
| (3) 優先権証明書及訳文 | 追つて提出 |

## 6. 上 記 以 外 の 発 明 者 及 代 理 人

### (1) 発明者

住所 アメリカ合衆国インディアナ州 デイルスボロ、  
アール、デイ、ナンバー 1 (番地なし)

氏名 キャロル、アン、ヘラー

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ、  
エスター ドライブ、3195

氏名 アービング、レスター、マドー

### (2) 代理人

住所 東京都港区芝罘平町1番地  
第2丸根ビル9階(電話504-1588~9)

氏名 井理士 (6706) 吉 野 孝 親